

Autoreferat

Dr inż. Stanisław Małecki

*Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Metali Nieżelaznych*

1. Imię i nazwisko

Stanisław Małecki.

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

Magister inżynier

Kierunek: Metalurgia
Tytuł pracy: Określenie optymalnych parametrów spiekania koncentratów cynkowo-
ołowionych zużywanych w HC „Miasteczko Śląskie”
Data obrony: 19.03.1982
Miejsce: Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Metali
Nieżelaznych
Promotor: dr inż. Czesław Malinowski

Doktor nauk technicznych

Kierunek: Metalurgia
Tytuł pracy: Termodynamiczne własności ciekłych roztworów gal – rtęć
Data obrony: 24.09.1990
Miejsce: Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Metali
Nieżelaznych
Promotor: prof. dr hab. Maksymilian Sukiennik
Recenzenci: prof. dr hab. Zdzisław Zembura (AGH),
prof. dr Andrzej Pomianowski (PAN Kraków)

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

- Od 1982 r. do chwili obecnej, Wydział Metali Nieżelaznych, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie:

asystent stażysta:

10.05.1982 - 30.04.1983, Zakład Metalurgii Metali Nieżelaznych,

asystent:

01.05.1983 - 28.02.1986, Zakład Metalurgii Metali Nieżelaznych,

starszy asystent:

01.03.1986 - 30.09.1990, Zakład Metalurgii Metali Nieżelaznych,

adiunkt:

01.10.1990 - obecnie, Zakład Metalurgii Metali Nieżelaznych, od 2007
Katedra Fizykochemii i Metalurgii Metali Nieżelaznych

- 01.10.2006 – 15.02.2013 r., Instytut Politechniczny, Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Głogowie – starszy wykładowca.

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) Tytuł osiągnięcia naukowego:

Naukowe osiągnięcie zostało przedstawione w monografii pt.: **„Wpływ reakcji między siarczkami i siarczanami na produkty termicznej redukcji siarczanów”**.

Recenzenci wydawniczy monografii:

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Fitzner

dr hab. inż. Jerzy Łabaj, prof. Pol. Śl.

Wydawnictwo:

Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków

b) Omówienie celu naukowego pracy i osiągniętych wyników.

1. Teza pracy i omówienie celu naukowego

Procesy termicznej redukcji siarczanów, szczególnie mających znaczenie w procesach metalurgicznych, należą do stosunkowo słabo rozpoznanych. W niewielkiej ilości publikacji przedstawiających badania redukcji siarczanów zwraca się tylko uwagę na uzyskiwany produkt końcowy, bez próby wyjaśnienia mechanizmu procesów cząstkowych do niego prowadzących. Dodatkowo, uzyskiwane produkty reakcji nie zawsze zgodne są z przewidywaniami termodynamicznymi. Wcześniejsze badania prowadzone na Wydziale Metali Nieżelaznych przez Prof. C. Malinowskiego, w których w dużej części uczestniczyłem, dotyczące reakcji pomiędzy siarczanami i siarczkami metali pozwoliły mi na postawienie tezy wskazującej, że reakcje te mogą decydować o składzie produktów redukcji siarczanów. Często w literaturze podaje się, że redukcja siarczanów prowadzi do powstawania siarczków. Tymczasem w wielu przypadkach końcowy produkt może być tlenkiem metalu lub metalem, w zależności od temperatury procesu oraz składu fazy gazowej w jakiej zachodzi redukcja. Jeżeli połączy się to z wnioskami wynikającymi z badań reakcji między siarczanami i siarczkami metali można zauważyć, że istnieje ścisła korelacja między produktami uzyskiwanymi w określonych temperaturach w przypadku redukcji siarczanów i reakcji siarczek – siarczan. Prowadzi to do postawienia tezy mówiącej, że końcowy skład produktów redukcji siarczanu może być efektem przebiegu reakcji między siarczkiem powstającym jako pierwotny produkt redukcji i nieprzereagowanym siarczanem.

Celem pracy było zatem udowodnienie, że pierwotnym produktem redukcji siarczanu jest siarczek a obecność innych składników zależy w głównej mierze od przebiegu reakcji między siarczkiem i siarczanem oraz możliwości redukcji powstającego tlenku. Dla zrealizowania celu pracy wykonano obszerną analizę termodynamiczną, którą następnie skonfrontowano z wynikami badań kinetycznych. Badania redukcji termicznej zrealizowano na wybranych siarczanach takich jak siarczan ołowiu, cynku, strontu, miedzi, które dają różne końcowe produkty. Takie postępowanie pomogło udowodnić założoną tezę. Monografia częściowo przedstawia wyniki prac publikowanych, niepublikowanych sprawozdań z prac statutowych, znacząco rozszerzonych o wyniki badań własnych oraz obszerną ich interpretację.

Dodatkowymi efektami pracy są:

- Poszerzenie danych literaturowych z zakresu procesów termicznej redukcji siarczanów,
- Wskazanie możliwości otrzymywania metali (Zn, Pb) bezpośrednio przez redukcję ich siarczanów.

2. Omówienie wyników

Badania redukcji przeprowadzono dla siarczanów, które mają znaczenie w realizowanych procesach metalurgicznych. Najczęściej wykorzystywany jest siarczan ołowiu (II), który jest składnikiem pyłów hutniczych oraz produktów recyklingu akumulatorów. Dodatkowo, badane siarczany dają różne produkty redukcji. Daje to większe możliwości interpretacji tych procesów i pozwala na wskazanie procesów pośrednich, decydujących o końcowym składzie produktów redukcji siarczanów.

2.1. Redukcja siarczanu ołowiu (II) za pomocą CO

Badania redukcji siarczanu ołowiu (II) zrealizowano w zakresie temperatur 893 do 1073 K przy zmiennej zawartości CO w mieszaninie gazów (CO + CO₂) w zakresie od 20 do 100 %. Analiza rentgenograficzna próbek po zakończeniu procesu wykazywała w nich tylko obecność Pb i PbS. Zaobserwowano sigmoidalny charakter otrzymanych zależności kinetycznych, co wskazuje na autokatalityczny przebieg procesu, który może być wynikiem rozwijania się powierzchni reakcji, względnie wzrostem udziału w procesie innych reakcji wtórnych pomiędzy substratami i powstającymi przejściowymi produktami reakcji.

Na uwagę zasługuje również fakt, że sumaryczna zmiana masy zależy zarówno od temperatury procesu jak i składu fazy gazowej. Porównując względne ubytki masy można zauważyć, że czas procesu istotnie zależy od zawartości CO w fazie gazowej. Również ze wzrostem stężenia CO maleje sumaryczna zmiana masy, co wskazywałoby na wzrost zawartości PbS w produktach reakcji. Wpływ temperatury na względną zmianę masy PbSO₄, dla stałej zawartości CO w mieszaninie gazów wskazuje, że wraz ze wzrostem temperatury procesu sumaryczna zmiana masy rośnie i zbliża się do ubytku odpowiadającemu powstawaniu ołowiu metalicznego. Prowadzenie procesu w czystym CO powoduje wzrost zawartości PbS w produktach.

Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że w stałej temperaturze procesu, równocześnie ze wzrostem stężenia CO w fazie gazowej rośnie udział PbS w produktach końcowych. Jeżeli natomiast przeanalizuje się wpływ temperatury na skład otrzymanych produktów dla stałej zawartości CO w fazie gazowej, to otrzymane wyniki wskazują, że w produktach reakcji redukcji PbSO₄, ze wzrostem temperatury sukcesywnie maleje zawartość PbS, a rośnie zawartość ołowiu metalicznego. Obliczenia termodynamiczne wskazują, że wydzielenie ołowiu metalicznego nastąpiło wskutek reakcji redukcji PbO za pomocą CO, natomiast tlenek ołowiu (II) utworzył się w wyniku reakcji zachodzącej na granicy faz PbSO₄-PbS. Reakcje pomiędzy PbSO₄ i PbS przebiegają poprzez tworzenie się zasadowych siarczanów ołowiu, które w atmosferze redukcyjnej redukują się do Pb i PbS. Tworzący się PbS na granicy ziaren PbSO₄ ponownie z nim reaguje. Z tego względu, w sposób bilansowy, można założyć, że w procesie redukcji PbSO₄ biorą udział następujące reakcje:

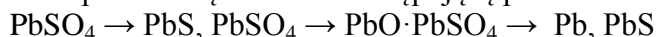




W oparciu o przebieg reakcji (1) i (2) obliczono dystrybucję PbSO_4 na poszczególne reakcje. Dane z obliczeń wskazują, że udział reakcji (1) w procesie redukcji PbSO_4 rośnie dla danej temperatury, ze zwiększeniem stężenia CO w fazie gazowej i maleje ze wzrostem temperatury dla danego stężenia CO. Różnica w szybkości reakcji (1) i (2) będzie determinowała w produktach zawartość PbS. Przy większej szybkości reakcji (1) w porównaniu z reakcją (2), przy założeniu, że reakcja (3) przebiega z taką szybkością, że cały tlenek ołowiu (II) zredukuje się do ołowiu metalicznego, znaczna część siarczanu cynku (II) ulegnie redukcji do PbS. Podwyższenie temperatury procesu w większym stopniu wpływa na wzrost szybkości reakcji na granicy faz PbSO_4 -PbS niż na reakcję redukcji PbSO_4 , w wyniku czego znaczną rolę odgrywa reakcja (2), co wynika ze składu produktów. Jeżeli szybkość tej reakcji będzie dostatecznie duża w stosunku do reakcji (1) to wytworzony w niej PbS momentalnie przereaguje z niezredukowanym PbSO_4 w wyniku czego otrzyma się tylko ołów metaliczny.

Wyniki badań pozwoliły na wykonanie analizy wpływu temperatury i składu fazy gazowej na końcowy skład produktów. Najmniejsze ilości ołowiu metalicznego uzyskuje się w przypadku redukcji PbSO_4 za pomocą czystego CO. Należy zauważyć występowanie minimum zawartości ołowiu w produktach przy temperaturze około 920 K. Przy zmniejszaniu się zawartości CO w fazie gazowej (zmniejsza się również stosunek CO/CO_2) rośnie zawartość ołowiu w produktach redukcji. Zawartość ta rośnie również ze wzrostem temperatury procesu i dla kilku przypadków osiąga wartość 100 %, odpowiadającą pełnej przemianie PbSO_4 w Pb.

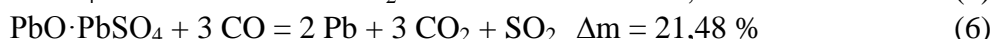
Wyniki badań redukcji siarczanu ołowiu (II) wskazują, że pierwszym procesem jest powstawanie siarczku ołowiu (II), który następnie reaguje na granicy faz z siarczanem. Zakres temperatur, dla których prowadzono redukcję siarczanu (893 – 1073 K) sugeruje, że w przypadku przebiegu reakcji między produktem pierwotnym tj. PbS a PbSO_4 powinien powstawać zasadowy siarczan ołowiu $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$. Następnie ten produkt będzie podlegał dalszej redukcji efektem której będzie powstawanie ołowiu metalicznego i siarczku ołowiu (II). Zatem schemat procesu będzie miał następującą postać:



Postanowiono zatem sprawdzić czy redukcja zasadowego siarczanu ołowiu jest procesem szybszym i może stanowić jeden z etapów redukcji siarczanu.

Badania zrealizowano w zakresie temperatur 893 – 1073 K przy zmiennej zawartości CO w mieszaninie gazów w zakresie od 20 do 100 % (20, 50, 70 i 100 %). Również w tym przypadku rentgenowska analiza fazowa produktów wykazała występowanie w nich tylko siarczku ołowiu (II) i ołowiu metalicznego.

Z uzyskanych zależności oraz wyników analizy fazowej wynika, że w czasie redukcji $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ mogą zachodzić następujące reakcje, którym odpowiadają określone zmiany masy:

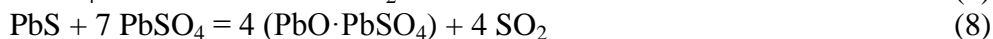


Można więc sądzić, że w początkowym okresie reakcji zasadowy siarczan zachowuje się jak mieszanina tlenku i siarczanu. Analiza otrzymanych zależności wskazuje, że przy stałym składzie fazy gazowej, wzrost temperatury powoduje zwiększanie się ilości ołowiu metalicznego w produktach reakcji. Przy zawartości CO w fazie gazowej wynoszącej 50, 70 i 100 % można zauważyć, że od wartości 1048 K wzrost temperatury nie wpływa istotnie na szybkość przebiegu reakcji. Równocześnie przy tych parametrach procesu w produktach reakcji występuje tylko ołów.

Bardziej skomplikowany przebieg zależności obserwuje się przy analizie wyników w stałej temperaturze dla różnych składów fazy gazowej. Pomimo rosnącej szybkości procesów ze wzrostem zawartości CO w gazie redukcyjnym końcowy skład produktów reakcji zależy od temperatury. W niższych temperaturach ze wzrostem udziału CO w przepływającym gazie rośnie ilość ołowiu metalicznego w produktach procesu. W zakresie temperatur 973 – 1023 K zależność ta jest odwrotna, po czym w wyższych temperaturach w produktach występuje tylko ołów w postaci metalicznej. Przy 100 % CO w fazie gazowej w temperaturze 893 K redukcja dochodzi do wartości względnej zmiany masy odpowiadającej redukcji PbO do Pb i PbSO₄ do PbS. W tej temperaturze praktycznie nie przebiega jeszcze reakcja między PbS i PbSO₄. Następnie w wyższych temperaturach proces kończy się przy takim samym składzie produktów i dopiero od temperatury 1048 K uzyskuje się tylko ołów metaliczny. Analizując zmianę zawartości ołowiu w produktach reakcji w zależności od temperatury procesu dla dwóch różnych stężeń CO w fazie gazowej stwierdza się większy udział siarczku w produktach reakcji w niższych temperaturach. Wynika to z małej szybkości reakcji następczej między siarczkiem i siarczanem ołowiu. W miarę jak rośnie jej szybkość, rośnie udział ołowiu metalicznego w produktach. Natomiast niskie stężenie CO w fazie gazowej zmniejsza radykalnie szybkość redukcji siarczanu i pomimo małej szybkości reakcji między siarczkiem i siarczanem zawartość ołowiu metalicznego w produktach reakcji jest znaczna.

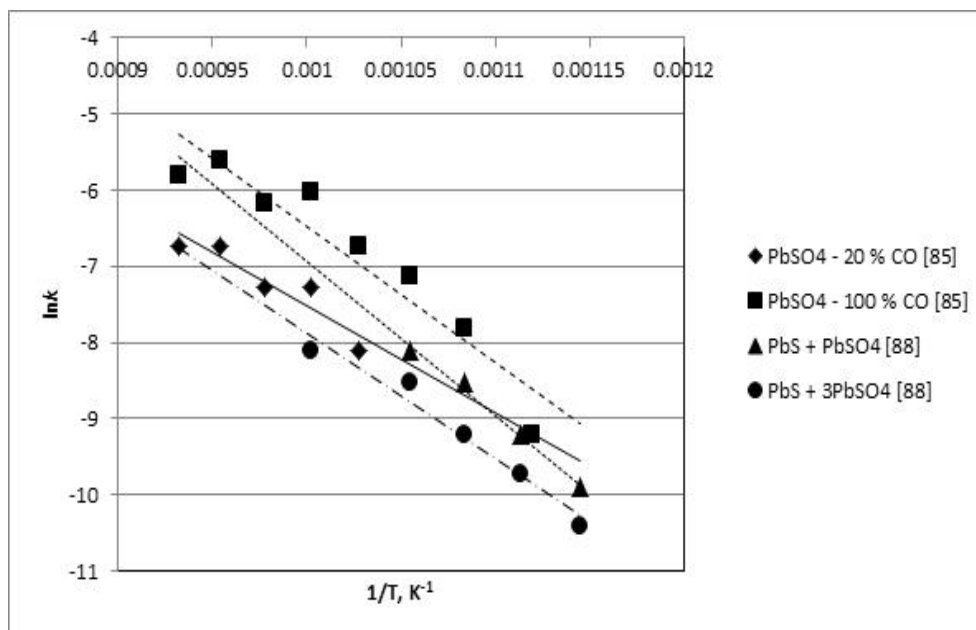
Analiza procesów redukcji siarczanu ołowiu (II) za pomocą gazowego reduktora (CO) prowadzi do stwierdzenia, że pierwotnym produktem tej reakcji jest zawsze siarczek. Ołów powstaje w wyniku reakcji wtórnych. Zawartość ołowiu w produktach reakcji rośnie z temperaturą i ze zmniejszaniem się udziału CO w fazie gazowej. Końcowy skład produktów zależy od szybkości reakcji wtórnych. Podejmowany w pracy problem redukcji zasadowego siarczanu ołowiu wynika z tego, że reakcja ta może w sposób znaczący decydować o końcowym składzie produktu redukcji siarczanu ołowiu (II).

W czasie redukcji siarczanu ołowiu w badanym zakresie temperatur mogą mieć zatem miejsce następujące reakcje:



W momencie pojawienia się minimalnych ilości siarczku zaczyna przebiegać reakcja (8) w wyniku której powstaje zasadowy siarczan ołowiu. Dopiero w wyniku reakcji (9) powstaje metaliczny ołów. Wzajemne relacje między szybkością tych procesów decydują o końcowym składzie produktów. Porównanie wartości stałych proporcjonalnych do szybkości reakcji dla procesów (7) i (9) wskazują na większą szybkość przebiegu reakcji następczej, czyli reakcji redukcji zasadowego siarczanu ołowiu. Różnice w szybkościach rosną ze wzrostem temperatury i stężenia CO w fazie gazowej. Analiza wyników badań redukcji siarczanu ołowiu (II) i zasadowego siarczanu ołowiu oraz reakcji pomiędzy PbS i PbSO₄ daje podstawy do stwierdzenia, że pojawianie się metalu w produktach redukcji siarczanu jest następstwem przebiegu reakcji pomiędzy siarczkiem i siarczanem. Dzięki temu powstają zasadowe siarczany ołowiu o rosnącym z temperaturą udziale PbO, który jest redukowany do ołowiu metalicznego.

Dysponując własnymi wynikami badań oraz danymi literaturowymi dokonano porównania stałych szybkości uzyskanych przy różnych temperaturach dla procesów redukcji siarczanu ołowiu (II) oraz dla reakcji pomiędzy siarczkiem i siarczanem ołowiu (II). Stałe szybkości opisano zależnościami Arrheniusa, które przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Porównanie stałych szybkości procesów redukcji siarczanu ołowiu (II) i reakcji pomiędzy siarczkiem i siarczanem ołowiu (II).

Uzyskane zależności pozwalają stwierdzić, że reakcje między siarczkiem i siarczanem ołowiu (II) mogą w znaczący sposób wpływać na produkty redukcji siarczanu ołowiu (II). Wraz ze zmniejszaniem się zawartości CO w fazie gazowej rośnie prawdopodobieństwo przebiegu reakcji na granicy faz, prowadzącej do powstania tlenku ołowiu (II). Tlenek ten ulega redukcji, co przekłada się na wzrost zawartości ołowiu metalicznego w produktach redukcji siarczanu. Należy zauważyć, że ze wzrostem stosunku PbS do PbSO₄ rośnie szybkość procesu między tymi składnikami, a tym samym rośnie prawdopodobieństwo otrzymania ołowiu w produktach redukcji siarczanu. Ponadto, ze wzrostem temperatury największy jest wzrost szybkości reakcji między PbS i PbSO₄.

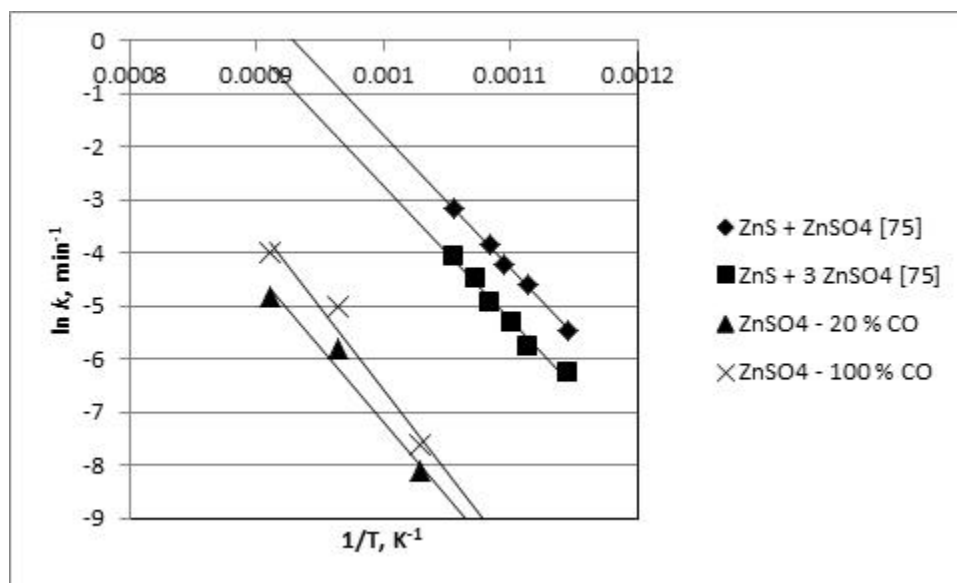
2.2. Redukcja siarczanu cynku (II) za pomocą CO

Badania redukcji siarczanu cynku (II) za pomocą CO stwarzają pewien problem z uwagi na możliwą redukcję ZnO do cynku metalicznego, który w warunkach procesu ulega odparowaniu. Redukcja ZnO uzależniona jest od temperatury procesu i zawartości CO w fazie gazowej. Redukcję siarczanu cynku (II) przeprowadzono w zakresie temperatur 973 – 1098 K, przy zawartości CO w fazie gazowej wynoszącej 20, 50 i 100 %. Wyniki badań wskazują, że nawet w najniższej temperaturze badań ubytek masy przy redukcji czystym CO osiąga wartości powyżej ubytku zakładającego przebieg reakcji do ZnS. Warto zaznaczyć, że w tej temperaturze praktycznie nie zachodzi redukcja ZnO. Zatem w produktach reakcji występują tylko tlenek i siarczek cynku (II), co potwierdzają wyniki rentgenowskiej analizy fazowej. Występowanie tlenku cynku (II) jest pochodną przebiegu reakcji między siarczkiem i siarczanem cynku (II). Reakcja ta w temperaturze 973 K biegnie już ze znaczną szybkością. Ze wzrostem temperatury i stężenia CO w fazie gazowej zwiększa się ubytek masy podczas redukcji ZnSO₄, zarówno w wyniku reakcji pomiędzy ZnS i ZnSO₄ jak i w wyniku redukcji ZnO i odparowania powstającego cynku. Zauważa się również dwuetapowy charakter procesu sugerujący powstawanie produktów pośrednich. Jest on szczególnie widoczny przy niskich temperaturach i niskich koncentracjach CO w fazie gazowej.

Ponieważ redukcja siarczanu cynku (II) za pomocą CO przebiega w temperaturach przy których zachodzi również redukcja tlenku cynku (II), dokonano próby oceny ilości powstającego cynku w procesie. W tym przypadku w produktach reakcji prowadzonej do stałej masy występuje praktycznie tylko ZnS, z uwagi na dużą lotność powstającego cynku, nawet przy najniższych temperaturach badań. Powstawanie siarczku cynku (II) potwierdzono na podstawie analizy chemicznej i fazowej próbek po osiągnięciu stałej masy w wyniku redukcji. Otrzymane zależności ilości powstającego cynku w funkcji temperatury i składu fazy gazowej są bardziej skomplikowane niż w przypadku redukcji siarczanu ołowiu (II). Wprowadzie dla czystego CO również obserwuje się minimum ilości cynku dla temperatur ok. 1020 K i ilość powstającego metalu rośnie z temperaturą. Jednak zmniejszanie się zawartości CO w fazie gazowej wpływa na obniżenie ilości powstającego cynku. Natomiast dla temperatury 1023 K zależność ta jest odwrotna, chociaż o słabej tendencji. Można zatem stwierdzić, że końcowy skład produktów redukcji siarczanu zależy jest od stopnia przebiegu reakcji pomiędzy siarczkiem i siarczanem cynku (II) oraz reakcji redukcji tlenku cynku (II).

Celem potwierdzenia wpływu reakcji między siarczkiem i siarczanem cynku (II) na produkty redukcji siarczanu wykonano porównanie stałych szybkości procesów dla tej reakcji, ze stałymi szybkości dla reakcji redukcji siarczanu przy różnej zawartości CO w fazie gazowej. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 2.

Podobnie jak w przypadku redukcji siarczanu ołowiu (II), otrzymane zależności pozwalają stwierdzić, że reakcje między siarczkiem i siarczanem cynku (II) mogą w znaczący sposób wpływać na produkty redukcji siarczanu cynku (II). Jest to spowodowane tym, że reakcje między siarczkiem i siarczanem rozpoczynają się w znacznie niższych temperaturach niż redukcja siarczanu. Ponadto, ekstrapolacja wyników dla reakcji między siarczkiem i siarczanem do temperatur, przy których przebiega redukcja siarczanu cynku (II), wskazuje, że stała szybkości dla tych reakcji jest o kilka rzędów wielkości większa niż w przypadku redukcji siarczanu cynku (II). Można zatem sądzić, że minimalna ilość siarczku powstającego w wyniku redukcji będzie natychmiast reagować z siarczanem na granicy faz prowadząc do powstania tlenku cynku.



Rys. 2. Porównanie stałych szybkości procesów redukcji siarczanu cynku (II) i reakcji pomiędzy siarczkiem i siarczanem cynku (II).

Na podstawie powyższych rozważań można zaproponować schemat przebiegu procesów redukcji w następującej postaci:



2.3. Redukcja siarczanu (II) strontu za pomocą CO

Pierwsza seria badań redukcji SrSO_4 w funkcji temperatury przeprowadzona była za pomocą czystego tlenku węgla. We wszystkich pomiarach maksymalny sumaryczny ubytek masy odpowiadał przebiegowi reakcji:



Wzrost temperatury procesu istotnie wpływał zarówno na postępowanie reakcji jak i na kształt otrzymanych zależności. Dotyczy to szczególnie niższych zakresów temperaturowych, w których krzywe ubytków masy w funkcji czasu procesu posiadają sigmoidalny charakter. Świadczyłby on o tym, że po uzyskaniu pewnego stopnia przemiany, tworzące się produkty przyspieszają dalszy postępowanie reakcji. Ze wzrostem temperatury charakter ten ulega stopniowej zmianie.

Mając na uwadze charakter otrzymanych zależności, które mogły sugerować pojawianie się w czasie redukcji nowych faz oddziałujących katalitycznie na dalszy przebieg reakcji, przeprowadzono proces redukcji tylko w określonym stopniu, a uzyskane produkty poddano rentgenowskiej analizie fazowej. Wyniki tej analizy wskazują, że w zakresie stopnia przemiany 0,35 do 0,60 zidentyfikowano jedynie obecność SrS i SrSO_4 , natomiast przy stopniu przemiany powyżej 0,95 jedynie SrS . Równocześnie maksymalny zarejestrowany ubytek masy preparatów po zakończeniu procesu odpowiadał masie tlenu znajdującej się w SrSO_4 .

Przeprowadzono szereg serii doświadczalnych redukcji SrSO_4 za pomocą mieszaniny gazowej ($\text{CO} + \text{CO}_2$), w których stężenie zmieniało się od 100 % do 7,5 % objętościowych CO w temperaturach od 1073 do 1373 K. Otrzymane zależności wskazują na silny wpływ stężenia CO w fazie gazowej ($\text{CO} + \text{CO}_2$) na rejestrowane zmiany masy. Wynika z nich, że zmniejszenie stężenia CO w fazie gazowej zdecydowanie obniża szybkość reakcji redukcji. Wykazano również korzystny wpływ wzrostu temperatury na szybkość zachodzących reakcji. Nadmienić również należy, że przy stosowaniu do badań zbliżonej wyjściowej masy preparatu SrSO_4 w temperaturze 1373 K uzyskano mniejszą sumaryczną zmianę masy. Mogła ona świadczyć o możliwości pojawiania się innych faz, np. SrCO_3 . Aby odpowiedzieć na to pytanie preparaty otrzymywane w różnych warunkach procesu poddano rentgenowskiej analizie fazowej. Wyniki tej analizy świadczą o tym, że proces redukcji SrSO_4 zachodzi do SrS niezależnie od temperatury i składu fazy gazowej, które wpływają jedynie na szybkość reakcji. Uzyskanie sumarycznego mniejszego ubytku masy w temperaturze 1373 K, mogło być spowodowane trudnościami dyfuzji reagentów gazowych do powierzchni reakcji wskutek spiekania się materiału.

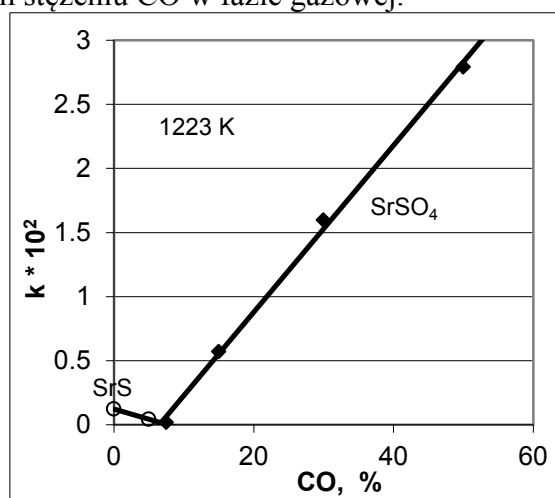
Otrzymane zależności opisano równaniami kinetycznymi, które posłużyły do wyznaczenia energii aktywacji procesu. Najwyższą wartość energii aktywacji uzyskano przy redukcji SrSO_4 za pomocą czystego CO w zakresie temperatur 1073-1148 K. Wynosiła ona $300,7 \pm 9,3$ kJ/mol. W wyższych temperaturach procesu 1148-1223 K wartość ta zmalała do $72,1 \pm 6,1$ kJ/mol, co świadczyłoby o przejściu reakcji z obszaru kinetycznego do dyfuzyjnego.

Przy zawartości CO w fazie gazowej na poziomie 15 %, wartość energii aktywacji wynosiła $84,9 \pm 7,0$ kJ/mol w zakresie temperatur 1173-1371 K. Obliczone wartości energii aktywacją wskazują, że zależy ona od stężenia CO w fazie gazowej oraz od zakresu temperatur procesu redukcji SrSO_4 . Wartość energii aktywacji procesu w zakresie temperatur 1073 – 1148 K wskazuje, że przebiega ona w obszarze kinetycznym. Powyżej tej temperatury, niezależnie od stężenia CO w fazie gazowej wartość energii aktywacji kształtuje się na zbliżonym poziomie i jest około trzykrotnie niższa od poprzedniej. Wartość tej energii sugerowałaby, że szybkość reakcji limitowana jest transportem reagentów do powierzchni rozdziału faz SrSO_4 -SrS poprzez warstwę produktów reakcji.

Analizując otrzymane zależności należy zwrócić uwagę na znaczne zmniejszenie szybkości reakcji przy zawartości 7,5 % obj. CO w fazie gazowej w stosunku do 15 % obj. CO. Podobne zależności uzyskano również w innych temperaturach. Prawdopodobnie wiąże się to z faktem zbliżania się układu do równowagi dynamicznej, w której możliwy jest również przebieg odwracalnej reakcji utleniania SrS za pomocą CO_2 . Dla znalezienia odpowiedzi na to pytanie, przeprowadzono utlenianie SrS za pomocą CO_2 oraz mieszaniny ($\text{CO}+\text{CO}_2$) w kilku temperaturach. Również w tym przypadku preparaty po określonym przyroście masy poddano rentgenowskiej analizie fazowej. Wykazała ona obok SrS fazy $\text{SrS}_3\text{O}_{10}$ oraz SrSO_4 . Pojawienie się fazy $\text{SrS}_3\text{O}_{10}$ świadczy o stopniowym wbudowywaniu się tlenu w fazę siarczkową i tworzenie się kompleksów tleno-siarczkowych, które w wyniku chemisorpcji tlenu przekształcają się w SrSO_4 . Zwiększenie objętości właściwej SrSO_4 w stosunku do SrS utrudnia proces dyfuzji tlenu do granicy faz SrS-SrSO₄, co wpływa hamująco na szybkość procesu utleniania SrS.

Korzystając z otrzymanych danych doświadczalnych obliczono stopień utlenienia SrS. Porównanie odpowiednich zależności wskazuje, że wprowadzenie 5 % obj. CO do fazy gazowej ($\text{CO}+\text{CO}_2$) prawie dwukrotnie zmniejsza szybkość reakcji utleniania SrS.

Otrzymane dane doświadczalne wskazywały, że szybkość redukcji SrSO_4 maleje ze zmniejszaniem się stężenia CO w fazie gazowej ($\text{CO}+\text{CO}_2$), natomiast wzrasta szybkość utleniania SrS. Nasuwa się pytanie, czy istnieje takie stężenie CO w mieszaninie gazów, przy którym szybkość obu reakcji będzie równa? Dla rozwiązania tego problemu wyznaczono dla danej temperatury zależność pomiędzy wartościami stałej szybkości, a stężeniem CO w fazie gazowej. Przykładowo dla temperatury 1223 zostały one przedstawione na rys.3. Charakter uzyskanych zależności liniowych wskazuje, że stałe szybkości tych reakcji osiągają te same wartości przy określonym stężeniu CO w fazie gazowej.



Rys. 3. Zależność stałych k dla redukcji SrSO_4 i utleniania SrS w funkcji stężenia CO w temperaturze 1223 K.

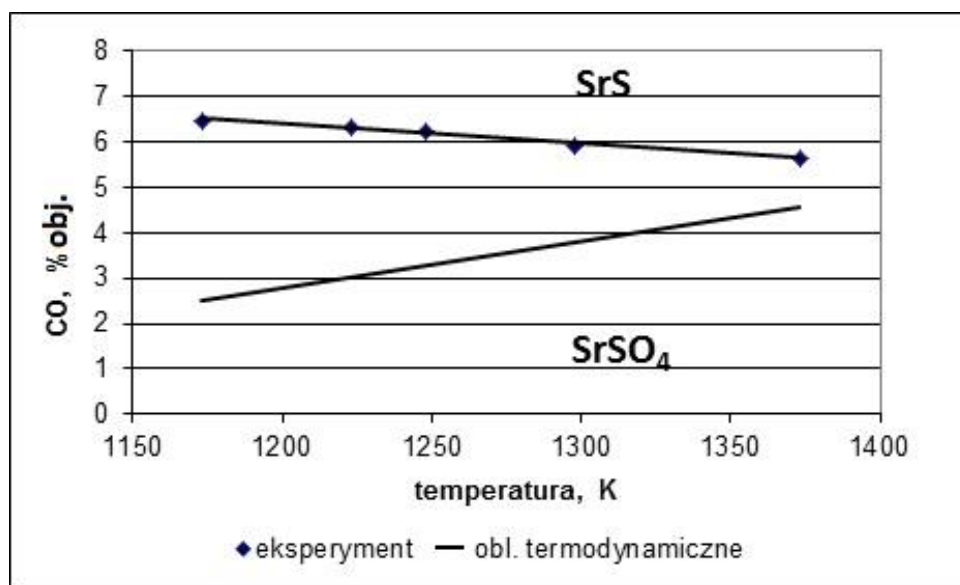
Przy założeniu liniowej zmiany wartości k ze stężeniem CO wyznaczono proste regresji dla obu reakcji, a ich wspólne rozwiązanie wyznaczyło wartość stężenia CO w fazie gazowej, przy którym obie reakcje osiągają takie same szybkości. Wyniki obliczeń zostały przykładowo przedstawione na rys. 4. Wynika z niego, że graniczne stężenie CO w fazie gazowej, przy którym zachodzi redukcja $SrSO_4$ do SrS nieznacznie maleje ze wzrostem temperatury. Przy stężeniach CO w fazie gazowej leżących powyżej tej krzywej zachodzi reakcja redukcji $SrSO_4$, natomiast przy stężeniach CO leżących poniżej tej krzywej zachodzi reakcja utleniania SrS za pomocą CO_2 . Na rysunku tym zaznaczono również granice trwałości faz obliczone z danych termodynamicznych dla reakcji:



Wyniki obliczeń termodynamicznych nieco odbiegają od uzyskanych doświadczalnie, wykazując odwrotny trend temperaturowy.

W oparciu o parametry równania kinetycznego obliczono również wartość energii aktywacji reakcji utleniania SrS . W całym zakresie temperatur 1123-1371 K wynosiła $36 \pm 3,2$ kJ/mol przy utlenianiu w czystym CO_2 , natomiast przy utlenianiu za pomocą mieszaniny gazów ($CO+CO_2$) zawierającej 5 % CO wartość ta kształtowała się na poziomie $100 \pm 6,6$ kJ/mol.

Analiza przeprowadzonych badań, w odniesieniu do redukcji siarczanu strontu (II), pozwala na stwierdzenie, że podstawowym produktem redukcji jest siarczek strontu (II). Możliwość pojawiania się tlenku strontu (II) wynika z utleniania się siarczku za pomocą CO_2 ale tylko przy bardzo wysokim jego stężeniu. W badanym zakresie temperatur nie ma możliwości powstawania tlenku strontu (II) w wyniku reakcji między siarczkiem i siarczanem. Reakcja ta przebiega dopiero w temperaturach powyżej 1700 K.



Rys. 4. Wpływ temperatury oraz zawartości CO w fazie gazowej na trwałość faz w układzie $SrSO_4$ - SrS - CO - CO_2 .

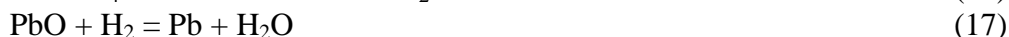
2.3 Redukcja siarczanów wodorem

Badania redukcji siarczanów za pomocą wodoru w warunkach wzrastającej temperatury przeprowadzono dla kilku siarczanów, dających różne produkty końcowe. Uzyskane wyniki wskazują na różną temperaturę początku redukcji. Rośnie ona w następującej kolejności: CuSO_4 , ZnSO_4 , PbSO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 . Produktami końcowymi redukcji są:

- w przypadku $\text{CuSO}_4 - \text{Cu}$,
- w przypadku $\text{ZnSO}_4 - \text{ZnS}$, ZnO ,
- w przypadku $\text{PbSO}_4 - \text{PbS}$, Pb ,
- w przypadku $\text{MgSO}_4 - \text{MgO}$,
- w przypadku $\text{CaSO}_4 - \text{CaS}$.

W przypadku siarczanów cynku (II) i ołowiu (II) wykonano badania redukcji w warunkach izotermicznych. Badania redukcji prowadzono do uzyskania stałej masy próbki. Podczas redukcji siarczanu ołowiu zarejestrowane ubytki masy wskazują, że sumaryczna zmiana masy próbek mieści się między wartościami odpowiadającymi przebiegowi reakcji do siarczku ołowiu (II) i do ołowiu metalicznego. Analiza fazowa próbek po redukcji wskazywała na występowanie w produktach tylko siarczku ołowiu (II) i ołowiu. Dysponując tymi informacjami można było obliczyć zawartość siarczku ołowiu (II) w produkcie. Z zależności określającej wpływ temperatury na ilość PbS w produktach reakcji redukcji wynika, że największe ilości siarczku ołowiu (II) otrzymuje się w temperaturze 923 K, natomiast zarówno powyżej tej temperatury jak i poniżej wzrasta ilość otrzymywanego ołowiu metalicznego. Charakter zależności wynika z szeregu równocześnie biegnących reakcji. Z uwagi na różną ich szybkość w określonych warunkach temperaturowych, zależną również od wzajemnego stosunku substratów, ich sumaryczny efekt jest tak różny.

W dalszych rozważaniach założono, że w układzie przebiegają następujące reakcje:



Z uwagi na obecność reduktora i zakres temperatury badań nie brano pod uwagę reakcji



Zakładając taki przebieg procesów, przy znajomości składu produktów wynikającego z ubytków masy próbek w czasie trwania procesu, można obliczyć dystrybucję PbSO_4 między poszczególne reakcje. Z obliczeń wynika, że udział reakcji redukcji siarczanu do siarczku rośnie do temperatury 923 K, a później maleje.

Kontynuując obliczenia określono udział poszczególnych reakcji (15) – (17) w sumarycznym ubytku masy próbki. Dysponując tymi danymi oraz zakładając, że szybkość przebiegu danej reakcji nie ulega zmianie w czasie trwania procesu wyznaczono krzywe kinetyczne poszczególnych reakcji cząstkowych. Zależności te pokazują jak zmienia się udział poszczególnych reakcji w zależności od temperatury procesu. Najwyższy udział reakcji redukcji siarczanu do siarczku w temperaturze 923 K wskazywać może na największą szybkość tej reakcji w tych warunkach. Zmniejszający się udział reakcji redukcji siarczanu w wyższych temperaturach świadczy o znacznym wzroście szybkości reakcji następczych, w szczególności reakcji między siarczkiem i siarczanem ołowiu (II).

Sumaryczne stopnie przereagowania posłużyły do wyznaczenia równania kinetycznego opisującego proces. Na jego podstawie wyznaczono wartość energii aktywacji procesu. Wyniosła ona $181,1 \pm 9,5$ kJ/mol.

Proces redukcji siarczanu cynku (II) realizowany był w zakresie temperatur, przy których nie zachodzą procesy redukcji tlenku cynku (II) ani reakcja pomiędzy siarczkiem

i tlenkiem cynku (II). W produktach reakcji po procesie stwierdza się obecność siarczku i tlenku cynku (II) występujących w różnych proporcjach zależnych od temperatury procesu. Sposób postępowania przy analizie danych eksperymentalnych był podobny jak w przypadku redukcji siarczanu ołowiu (II). Uzyskane zależności wskazują na skomplikowany przebieg procesu redukcji siarczanu cynku (II). Na krzywych występują wyraźnie dwa zakresy różniące się szybkością zachodzenia procesów. Sytuacja taka ma miejsce w przypadku wszystkich temperatur doświadczalnych, chociaż przy wyższych temperaturach jest mniej widoczna, a ponadto na wykresie podawane są wyniki od momentu uzyskania przez próbkę zadanej temperatury. Zmienia się również proporcja pomiędzy składnikami produktów reakcji w zależności od temperatury. Udział siarczku cynku (II w produktach redukcji obliczono w analogiczny sposób jak w przypadku redukcji siarczanu ołowiu (II). Ciekawym jest, że podobnie jak w przypadku redukcji siarczanu ołowiu (II) obserwuje się maksimum występowania siarczku w produktach dla temperatury 873 K. Poniżej i powyżej tej temperatury rośnie udział ZnO w produktach reakcji. Może to być wynikiem tego, że poniżej 873 K szybkość reakcji redukcji siarczanu do siarczku jest mniejsza niż szybkość reakcji między siarczkiem i siarczanem, biegnącej na granicy faz. W temperaturze 873 K szybkość reakcji redukcji znacznie wzrasta, a powyżej tej temperatury dominuje reakcja między siarczkiem i siarczanem.

Badania redukcji CuSO_4 wodorem wykonano tylko w ograniczonym zakresie temperatur z uwagi na dużą szybkość procesu i uzyskiwanie w każdym przypadku miedzi metalicznej. Otrzymane zależności wskazują na znaczący wpływ temperatury na szybkość procesu. Przebieg krzywych wskazuje, że reakcje pomiędzy tworzącymi się produktami pośrednimi a substratami są na tyle szybkie, że nie zauważa się wieloetapowości procesu. Powstawanie metalicznej miedzi po redukcji siarczanu jest najprawdopodobniej następstwem reakcji między pierwotnym produktem redukcji siarczkiem i siarczanem, która prowadzi do powstawania Cu_2O . Redukcja tlenku w warunkach badań zachodzi z bardzo dużą szybkością, co prowadzi do otrzymania miedzi metalicznej. Przebieg tych procesów jest jednak bardziej skomplikowany. Dane literaturowe wskazują na występowanie jako produktu pośredniego Cu_2SO_4 . Jego występowania nie stwierdzono na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej w badaniach własnych, nawet przy niskich stopniach przereagowania. Może to wynikać z jego natychmiastowej dalszej redukcji prowadzącej do powstawania Cu_2S , który reaguje z nieprzereagowanym siarczanem do tlenku Cu_2O . Należy zaznaczyć, że reakcje między związkami miedzi na (I) stopniu utlenienia zachodzą w niższych temperaturach niż w przypadku związków miedzi (II). Szybkość reakcji następczych jest jednak na tyle duża, że nie można stwierdzić występowania wszystkich produktów pośrednich.

3. Podsumowanie

Analiza wyników badań termicznej redukcji siarczanów, reakcji między siarczkami i siarczanami metali oraz analiza termodynamiczna pozwalają na potwierdzenie tezy o decydującym wpływie reakcji między siarczkiem i siarczanem na produkty reakcji redukcji siarczanu. Najbardziej klarowne wyniki uzyskuje się dla redukcji siarczanów wapnia (II) i magnezu (II) za pomocą wodoru oraz siarczanu strontu (II) za pomocą CO. Siarczany wapnia (II) i strontu (II) redukują się tylko do siarczków. Ponieważ w warunkach redukcji nie zachodzą reakcje pomiędzy ich siarczkami i siarczanami nie obserwuje się innych produktów procesu. Taka interpretacja jest zgodna z diagramami Kellogga dla układów Sr-S-O i Ca-S-O. Niskie prężności tlenu lub jego brak w fazie gazowej jak również niskie prężności SO_2 powstającego w wyniku redukcji siarczanu wskazują na przechodzenie w obszar istnienia siarczków tych metali. W przypadku obydwu tych siarczanów reakcje między nimi

i powstającymi siarczkami zachodzą przy znacznie wyższych temperaturach i dopiero wówczas możliwym jest otrzymanie tlenku.

Nieco inny charakter procesów występuje przy redukcji siarczanu magnezu (II). Produktem końcowym tego procesu jest tlenek magnezu (II), który powstaje w wyniku przebiegu reakcji pomiędzy MgS i $MgSO_4$. Ponieważ tlenek magnezu (II) należy do trudno redukujących się związków nie ma możliwości powstania magnezu metalicznego. Diagram Kellogga dla układu $Mg-S-O$ jest bardzo podobny do diagramów dla wapnia i strontu a pomimo tego końcowy produkt reakcji jest inny. Otrzymywanie tlenku jest jednak zgodne z obliczeniami termodynamicznymi dla tego układu w przypadku zależności prężności siarki od stosunku p_{CO_2}/p_{CO} i p_{H_2O}/p_{H_2} . Z zależności tych wynika, że w miarę zwiększania się stężenia reduktora w fazie gazowej i wzrostu temperatury procesu zwiększa się obszar występowania tlenku magnezu (II). Jeżeli uwzględni się, że w trakcie procesu redukcji prężność powstającego SO_2 jest bardzo niska można stwierdzić, że powstawanie tlenku jest termodynamicznie uzasadnione.

W Tab. 1 dokonano zestawienia temperatur początku redukcji siarczanów z temperaturą, od której istnieje termodynamiczne prawdopodobieństwo przebiegu reakcji między siarczkami i siarczanami analizowanych metali. Temperaturę początku redukcji wyznaczono doświadczalnie w punkcie zauważalnej minimalnej zmiany masy próbki siarczanu, przy jej nagrzewaniu z szybkością 10 K/min w atmosferze czystego reduktora. W przypadku redukcji siarczanu magnezu (II) początek tego procesu ma miejsce w wyższych temperaturach niż wyznaczona termodynamicznie temperatura początku reakcji między siarczkiem i siarczanem. Zatem w momencie kiedy w wyniku redukcji siarczanu pojawia się siarczek, szybkość reakcji między nim a siarczanem może być na tyle duża, że powstaje tlenek magnezu (II). Odwrotna sytuacja występuje w przypadku redukcji siarczanów wapnia (II) i strontu (II), gdzie temperatura, przy której istnieje możliwość przebiegu reakcji między siarczkami i siarczanami jest wyższa od temperatur redukcji siarczanów. Znaczące różnice pomiędzy tymi wartościami dla każdego z siarczanów wskazują jednoznacznie na produkt redukcji. Należy przy tym zaznaczyć, że wartość zmiany entalpii swobodnej reakcji maleje ze wzrostem temperatury.

Tab. 1. Zestawienie temperatur początku redukcji siarczanów z temperaturą przy której wartość zmiany entalpii swobodnej dla reakcji pomiędzy siarczkiem i siarczanem wynosi 0.

Reakcja	T, K dla $\Delta G^{\circ}_T = 0$	Temperatura początku redukcji siarczanu, K
$MgS+3 MgSO_4 = 4 MgO + 4 SO_2$	701	890
$CaS+3 CaSO_4 = 4 CaO + 4 SO_2$	1449	925
$SrS+3 SrSO_4 = 4 SrO + 4 SO_2$	1785	1030

Najciekawsze wyniki, ale i najtrudniejsze w interpretacji, uzyskano dla badań redukcji siarczanów ołowiu (II) i cynku (II). Problem komplikuje nie tylko powstawanie w produktach mieszaniny siarczku i metalu, ale także możliwość powstawania jako produktu pośredniego zasadowego siarczanu ołowiu (II) oraz parowanie cynku metalicznego.

Wyniki badań redukcji siarczanu ołowiu (II) oraz zasadowego siarczanu ołowiu (II) dają podstawę do stwierdzenia, że produktem reakcji jest mieszanina siarczku ołowiu (II) i ołowiu metalicznego. Wzajemne relacje ilościowe między tymi produktami zależne są od temperatury i prężności tlenu w fazie gazowej. Odnosząc uzyskane wyniki do diagramów równowagowych Kellogga w układzie $Pb-S-O$ można wnioskować, że taki efekt końcowy jest możliwy i zależy tylko od drogi procesu. Rozpatrzmy redukcję siarczanu ołowiu (II) w temperaturze 973 K przy różnej prężności tlenu w fazie gazowej. Udział ołowiu w produktach redukcji zmienia się od 51,5 % do 66 % i wzrasta ze wzrostem prężności tlenu w fazie gazowej. Prężność tlenu w wyjściowej fazie gazowej do redukcji zależna jest od

zawartości CO. Przy prężnościach tlenu, dla których realizowano badania, skład produktów powinien mieścić się w obszarze występowania Pb i PbS. W miarę zmniejszania się p_{O_2} zmniejsza się obszar występowania fazy ołowiu metalicznego i skład produktów reakcji przesuwa się w stronę niższych prężności SO_2 . Jest to w pewien sposób potwierdzenie zależności otrzymanych z badań kinetycznych. Wskazywały one na zwiększanie się udziału PbS w produktach redukcji przy zmniejszającej się prężności tlenu.

Wyjaśnienia wymaga jeszcze droga procesu. Nie można jej wskazać na podstawie analizy termodynamicznej. Problematycznym jest również jej określenie na podstawie przeprowadzonych badań. Wynika z nich, że na różnym etapie przebiegu procesu pojawiają się zasadowe siarczany ołowiu (II) oraz tlenek ołowiu (II). Na podstawie analogii do redukcji siarczanów wapnia (II) i strontu (II) można sądzić, że pierwotnym produktem redukcji siarczanu ołowiu (II) jest siarczek. Ponieważ temperatury redukcji siarczanu ołowiu (II) wchodzą w zakres przy którym przebiegają reakcje między siarczkiem i siarczanem można uzasadnić przebieg takich reakcji na granicy faz. Ich konsekwencją jest powstawanie zasadowych siarczanów ołowiu (II) oraz tlenku ołowiu (II), które w atmosferze redukcyjnej redukują się do ołowiu metalicznego oraz siarczku ołowiu (II). Powstawanie w efekcie końcowym ołowiu bądź siarczku wynika z istnienia lokalnych gradientów stężeń SO_2 i tlenu, które prowadzą do określonego punktu na diagramie Kellogga. Można zatem stwierdzić, że istotny wpływ na końcowy skład produktów ma przebieg reakcji następczej pomiędzy nieprzereagowanym siarczanem a powstającym jako pierwszy produkt siarczkiem. Szybkość tego właśnie procesu wpływa w decydujący sposób na ilość powstającego metalu. Obliczenia termodynamiczne wskazują, że wydzielenie ołowiu metalicznego następuje wskutek reakcji redukcji PbO za pomocą CO, natomiast tlenek ołowiu (II) tworzy się w wyniku reakcji zachodzącej na granicy faz $PbSO_4 - PbS$. Podwyższenie temperatury procesu w większym stopniu wpływa na wzrost szybkości reakcji na granicy faz $PbSO_4 - PbS$ niż na reakcję redukcji $PbSO_4$, co wynika ze składu produktów. Jeżeli szybkość tej reakcji będzie dostatecznie duża to wytworzony w niej PbS momentalnie przereaguje z niezredukowanym $PbSO_4$ w wyniku czego otrzyma się tylko ołów metaliczny. Należy również nadmienić, że im większy jest stosunek molowy siarczanu do siarczku tym niższa jest temperatura początku reakcji między nimi.

Podobny charakter ma przebieg procesu redukcji siarczanu cynku (II), przy czym nieco inne są relacje między szybkościami poszczególnych reakcji cząstkowych. W tym przypadku szybkość reakcji następczych między nieprzereagowanym siarczanem i powstającym siarczkiem jest znacznie większa niż szybkość powstawania siarczku jako pierwotnego produktu redukcji. Taki przebieg procesu jest również zgodny z wynikami analizy termodynamicznej. Przy niskich prężnościach tlenu i dwutlenku siarki w fazie gazowej trwale pozostają fazy ZnS i Zn. Taki efekt został potwierdzony w badaniach eksperymentalnych. Ponadto, mało istotny może być problem pojawiania się zasadowego siarczanu cynku (II), który występuje tylko w bardzo ograniczonym zakresie prężności tlenu i dwutlenku siarki.

Jeszcze bardziej skomplikowany charakter procesów obserwuje się przy redukcji siarczanu miedzi (II). Informacje literaturowe wskazują na występowanie produktu pośredniego w postaci Cu_2SO_4 . Jego występowanie jest jednak problematyczne co wynika z diagramów Kellogga. W temperaturze 650 K, przy której redukcja siarczanu przebiega już z dużą szybkością na wykresie równowagi nie występuje faza Cu_2SO_4 . Dopiero w temperaturze 800 K widoczny jest bardzo mały obszar jej występowania i to przy wysokich prężnościach SO_2 w fazie gazowej. Nie stwierdzono występowania innych produktów pośrednich, ale może to wynikać z dużej szybkości reakcji następczych prowadzących do powstawania miedzi metalicznej. Cu_2SO_4 redukuje się bowiem do Cu_2S , który będzie reagował z siarczanem zarówno miedzi (I) jak i miedzi (II) prowadząc do powstawania Cu_2O .

Reakcja ta może przebiegać także poprzez tworzenie zasadowego siarczanu ale nie ma to większego znaczenia gdyż również on reaguje z siarczanem dając tlenek. Dodatkowo im większy stosunek siarczanu do siarczku tym niższa temperatura początku reakcji między nimi, co stanowi dodatkowy mechanizm napędzający reakcję. Tworzenie się miedzi metalicznej następuje poprzez redukcję tlenków, która może zachodzić już przy temperaturze ok. 500 K. Taki końcowy produkt jest oczekiwany również na podstawie analizy termodynamicznej.

Podsumowanie wyników badanych procesów przedstawiono w Tab. 2. Z uwagi na zestawienie procesów rozkładu siarczanów z utlenianiem siarczku, w pierwszej kolumnie tabeli zestawiono kation wspólny dla obydwu związków. Na tej podstawie można stwierdzić, że temperatury początku redukcji siarczanów są znacząco niższe od temperatur ich termicznej dysocjacji oraz zbliżone do temperatur początku utleniania siarczku i reakcji między siarczkiem i siarczanem. Niższe temperatury redukcji siarczanów występują w przypadku stosowania wodoru jako reduktora. Szczególnie uwidacznia się to przy redukcji ZnSO₄. Istotnym jest fakt, że temperatury początku reakcji między siarczkiem i siarczanem są podane dla reakcji stechiometrycznych. Ponieważ podczas redukcji siarczanu powstający siarczek jest w znacznie mniejszej ilości w stosunku do siarczanu powoduje to obniżenie temperatury reakcji między nimi i tym samym wpływa korzystnie na kinetykę tych procesów. Stwarza to korzystniejsze warunki do powstawania tlenków i ich dalszej redukcji. Potwierdzeniem możliwości przebiegu reakcji między siarczanem i siarczkiem metali w warunkach temperatur redukcji siarczanów są wyniki obliczeń termodynamicznych zamieszczone w Tab. 3. Rozważania te prowadzą do wniosku, że prawdziwą jest teza wskazująca na kluczowe znaczenie reakcji między siarczkiem i siarczanem na powstające produkty redukcji siarczanów.

Tab. 2. Zestawienie temperatur początku procesów w układach M-S-O.

kation	Temperatura początku reakcji, K				
	Rozkład siarczanu	Utlenianie siarczku (w powietrzu)	Reakcja MeS – MeSO ₄	Redukcja siarczanu wodorem	Redukcja siarczanu za pomocą CO
Zn ²⁺	965	795	775	755	930
Pb ²⁺	1035	800	850	815	835
Cu ²⁺	880	580	670	590	-

Tab. 3. Temperatury, dla których zmiana standardowej entalpii swobodnej reakcji osiąga wartość zero.

Reakcja	T, K dla ΔG ⁰ _T = 0
ZnS + 3 ZnSO ₄ = 4 ZnO + 4 SO ₂	733
PbS + 3 PbSO ₄ = 4 PbO + 4 SO ₂	1118
PbS + 7 PbSO ₄ = 4 PbO · PbSO ₄ + 4 SO ₂	969
CuS + 3 CuSO ₄ = 4 CuO + 4 SO ₂	739
Cu ₂ S + 2 CuSO ₄ = 2 Cu ₂ O + 3 SO ₂	683
Cu ₂ S + 3 Cu ₂ SO ₄ = 4 Cu ₂ O + 4 SO ₂	681
Cu ₂ S + 10 CuSO ₄ = 6 CuO · CuSO ₄ + 5 SO ₂	785

Wyniki badań wskazują również, że możliwym jest otrzymywanie metalicznego cynku i ołowiu poprzez redukcję ich siarczanów. W przypadku redukcji siarczanu ołowiu (II) widać, że ze wzrostem temperatury i zmniejszaniem się zawartości CO w fazie gazowej rośnie ilość powstającego metalicznego ołowiu. Natomiast w przypadku redukcji siarczanu cynku (II) możliwym jest otrzymywanie metalu już w relatywnie niskich temperaturach. Jego ilość rośnie ze wzrostem temperatury i zawartości CO w fazie gazowej. Również w wyniku redukcji siarczanu możliwe jest otrzymywanie miedzi metalicznej.

Redukcja za pomocą wodoru pozwala osiągnąć ten efekt już w bardzo niskich temperaturach (powyżej 600 K).

Omówienie uzyskanych wyników badań kinetycznych i próba ich odniesienia do analizy termodynamicznej układów M-S-O daje podstawy do stwierdzenia o możliwości przewidywania produktów termicznej redukcji siarczanów. Potwierdzeniem tego są uzyskane zgodności wyników doświadczalnych z przewidywaniami teoretycznymi. Należy jednak podkreślić, że dla pełnej analizy termodynamicznej koniecznym jest znajomość następujących zależności:

- Zmian entalpii swobodnej z temperaturą dla reakcji redukcji siarczanu, reakcji pomiędzy siarczkiem i siarczanem oraz reakcji redukcji tlenków.
- Prężności SO_2 od prężności tlenu (diagramy Kellogga w układach M-S-O).
- Prężności SO_2 od stosunku $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ i $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ w układach M-S-O.

Uzyskane w ten sposób informacje dają możliwości przewidywania produktów redukcji siarczanów w sensie jakościowym. Występowanie więcej niż jednego produktu końcowego wynika najprawdopodobniej z różnic w lokalnych warunkach przebiegu reakcji. Zdefiniowanie tych warunków nie jest możliwe i nie daje się w badaniach eksperymentalnych ustalić na stałym poziomie, w każdym miejscu reagującego układu.

Obliczenia termodynamiczne nie dają jednak jednoznacznej odpowiedzi dotyczącej przewidywanych produktów redukcji siarczanów. Wieloetapowy przebieg redukcji niektórych siarczanów sprawia, że istotny wpływ na końcowy skład produktów ma szybkość reakcji pośrednich w danych temperaturach procesu i wzajemne relacje między nimi. I właśnie kinetyka tych procesów decyduje o udziale poszczególnych składników w produktach reakcji. W niektórych przypadkach mogą nawet występować istotne różnice pomiędzy wynikami eksperymentalnymi a obliczeniami termodynamicznymi, co stwierdzono na przykładzie redukcji siarczanu strontu (II), gdzie graniczne stężenia CO powodujące zachodzenie redukcji siarczanu wykazują odwrotny trend. Na tej podstawie można wnioskować, że obliczenia termodynamiczne mogą stanowić pewną wskazówkę, w sensie jakościowym, dla przewidywania efektów procesów, ale dopiero badania kinetyczne weryfikują je i dają odpowiedź odnośnie oceny ilościowej.

W niniejszej pracy wykazano, że:

- Redukcja siarczanów metali prowadzi do uzyskania różnych produktów, zależnych od temperatury procesu i składu fazy gazowej,
- Pierwotnym produktem redukcji siarczanów jest zawsze siarczek,
- Powstawanie innych produktów redukcji wynika z możliwości przebiegu reakcji między siarczkiem i siarczanem, co stanowi udowodnienie postawionej tezy pracy,
- W przypadku redukcji siarczanów cynku, ołowiu i miedzi istnieje możliwość bezpośredniego otrzymywania tych metali,
- Obliczenia termodynamiczne nie zawsze sprawdzają się z wynikami badań kinetycznych, ale stanowią istotną wskazówkę dla jakościowej oceny procesów redukcji.

Ponadto, zaprezentowane wyniki stanowią znaczne rozszerzenia danych literaturowych z zakresu redukcji siarczanów.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych.

Po ukończeniu studiów rozpocząłem pracę w Zakładzie Metalurgii Metali Nieżelaznych na stanowiskach kolejno asystenta stażysty, asystenta i starszego asystenta.

W tym czasie brałem udział w badaniach procesów utleniania siarczków metali, rozkładu siarczanów i węglanów oraz procesów w układach siarczek - siarczan metalu, rozszerzając wiedzę w zakresie wykorzystania technik termogravimetrii i termicznej analizy różnicowej. Uczestniczyłem w pracach realizowanych we współpracy z Technicznym Uniwersytetem w Koszycach (4 tygodniowe pobyty w latach 1985 – 1991), czego efektem były wspólne publikacje [II.E.1-3]. Równocześnie uczestniczyłem w pracach naukowo-badawczych dla przemysłu w zakresie metalurgii cynku, ołowiu i miedzi. Odbyłem również miesięczny staż przemysłowy w ZGH „Bolesław” w Bukowni (1986). W ramach podnoszenia kwalifikacji dydaktycznych odbyłem roczny kurs pedagogiczny w Studium Pedagogicznym Akademii Górniczo-Hutniczej (1986/87). Pracę doktorską wykonywałem w obszarze badań właściwości termodynamicznych roztworów metali wykorzystując metody oparte o pomiar prężności par nad ciekłymi stopami metali.

Po uzyskaniu stopnia doktora moje zainteresowania były w dużym stopniu nakierowane na prace użytkowe w zakresie metalurgii metali nieżelaznych oraz recyklingu. Współpracowałem z wieloma firmami z branży metali nieżelaznych, m.in. KGHM „Polska Miedź” S.A., ZGH „Bolesław”, Huta Cynku „Miasteczko Śl.”, „Orzeł Biały” S.A., Baterpol S.A. W latach 1991 - 1996 byłem konsultantem naukowym Huty Miedzi „Głogów”. Efektem tej działalności, oprócz publikacji, jest współautorstwo w szeregu opracowań dla przemysłu, ekspertyz a także patentów. Były one efektem opracowania wielu unikalnych technologii i rozwiązań poprawiających technologie istniejące. Zakres tych opracowań był bardzo szeroki i obejmował m.in. problemy:

- Zagospodarowania elektrolitów po elektrorafinacji miedzi i elektrolizie siarczanu cynku,
- Rafinacji ołowiu i odzysku metali z powstających zgarów,
- Kondycjonowania żużli z hutnictwa metali nieżelaznych,
- Wytwarzania stopów cynku,
- Optymalizacji procesów prażenia w stanie fluidalnym,
- Optymalizacji ługowania prażonej blendy cynkowej,
- Optymalizacji procesów przerobu akumulatorów,
- Recyklingu kabli żelowanych,
- Recyklingu baterii i zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego.

Wyniki wielu realizowanych prac były prezentowane na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych (50 referatów) [II.L]. W dalszym ciągu rozwijałem badania z wykorzystaniem metod termogravimetrii i termicznej analizy różnicowej. Dotyczyły one reakcji w układach siarczek – siarczan a następnie badań termicznej redukcji siarczanów, które stały się tematem monografii. W ostatnich latach uczestniczyłem w pracach dotyczących modelowania i optymalizacji procesów metalurgicznych, będąc wykonawcą grantu w tym temacie. Za działalność naukową uzyskałem nagrody Rektora AGH [II.K.1-4].

Aktualnie swoją działalność naukową realizuję głównie w zakresie recyklingu metali nieżelaznych oraz w obszarze badań reakcji w układach ciało stałe – ciało stałe oraz ciało stałe – gaz. Prace te realizowane są w zespole, którego jestem współtwórcą.

Podsumowując, do chwili obecnej jestem autorem i współautorem 53 [II.A i II.E] prac naukowych, zarówno z listy JCR (23) jak też listy MNIŚW (30). Brałem aktywny udział w realizacji 5 projektów naukowo-badawczych [II.J], prac badawczych w ramach prac statutowych Wydziału Metali Nieżelaznych AGH oraz realizowałem pracę własną (1997-1999). Uczestniczyłem aktywnie w realizacji 36 prac naukowo-badawczych i 31 ekspertyz zleconych przez krajowe przedsiębiorstwa przemysłowe [II.F]. Jestem współautorem

13 patentów krajowych i 1 patentu europejskiego [II.C]. Podsumowanie dorobku zestawiono w poniższej tabeli:

Rodzaj publikacji		Ilość
Publikacje w czasopismach	Z listy JCR	23
	Inne	30
Patenty	Zagraniczne	1
	Krajowe	13
Realizowane projekty		5
Opracowania dla przemysłu	Prace naukowo-badawcze	36
	Ekspertyzy	31

Dane dotyczące liczby cytowań i indeksu Hirscha publikacji zestawiono w poniższej tabeli:

Stan z dnia: 29.06.2017	Web of Science	Google Scholar
Liczba cytowań	22	58
L. cyt. bez autocytowań	12	
Indeks Hirscha	3	4

Sumaryczny Impact Factor publikacji: 12,606

Punktacja MNiSW: 338

6. Działalność organizacyjna

W ramach działalności organizacyjnej pełniłem różne funkcje związane z działalnością Wydziału Metali Nieżelaznych:

- Sekretarz Wydziałowej Komisji Rekrutacyjnej w latach 1987-1995,
- Pełnomocnik Dziekana ds. praktyk zagranicznych w latach 1985-1989,
- Członek Wydziałowej Komisji Wyborczej w latach 1994-2002,
- Członek Rady Wydziału w latach 1994-2008,
- Członek Senatu AGH w latach 2005-2008,
- W latach 1991-2007 byłem opiekunem sali ćwiczeń laboratoryjnych oraz zajmowałem się organizacją ćwiczeń.

Jestem członkiem Associated Phase Diagram and Thermodynamics Committee (APDTC).

Wykonałem 4 recenzje dla czasopism [III.P].

7. Działalność dydaktyczna

W trakcie mojej pracy zawodowej na Wydziale Metali Nieżelaznych prowadziłem zajęcia dydaktyczne z kilkunastu przedmiotów dla studentów studiów stacjonarnych i niestacjonarnych. Prowadziłem wykłady, ćwiczenia audytoryjne, ćwiczenia laboratoryjne, projekty i seminaria z takich przedmiotów jak (m.in.): metalurgia ogólna metali nieżelaznych, surowce hutnicze i ich przeróbka, metalurgia metali ciężkich, pirometalurgia, teoria procesów metalurgicznych, procesy metalurgii ekstrakcyjnej, recykling metali, utylizacja i neutralizacja odpadów, gospodarka wodna zakładów przemysłowych, projektowanie procesów metalurgicznych. Zajęcia dydaktyczne wykonywałem i nadal wykonuję z pełnym

obciążeniem, często ponad pensum. Byłem twórcą stanowisk laboratoryjnych, instrukcji do ćwiczeń oraz programów do przedmiotów w systemie Sylabus.

W ramach działalności dydaktycznej byłem opiekunem 24 prac magisterskich i 23 prac inżynierskich (z czego 13 w PWSZ Głogów) [III.J]. Opiekowałem się też kilkoma studentami, którzy zostali laureatami Studenckich Konkursów Naukowych. Za działalność dydaktyczną uzyskałem Medal KEN oraz 1 nagrodę Rektora AGH [III.D].

W latach 2006-2013 pracowałem jako starszy wykładowca w PWSZ w Głogowie. Na mocy umowy z AGH byłem jednym ze współtwórców kierunku metalurgia na tej uczelni. Byłem współautorem programu studiów stacjonarnych i niestacjonarnych dla kierunku metalurgia. Za działalność dla PWSZ w Głogowie otrzymałem 2 nagrody Rektora oraz wyróżnienie w konkursie „Wykładowca Roku” [III.D].

Ponadto, jestem członkiem Komisji Egzaminu Dyplomowego Inżynierskiego na kierunku Inżynieria Materiałowa oraz członkiem Komisji Egzaminu Dyplomowego Magisterskiego na kierunku Metalurgia, specjalność Przeróbka Plastyczna (Wydział Metali Nieżelaznych AGH).

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'S. Małeki', is located on the right side of a light-colored rectangular area. The signature is fluid and cursive.